

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-173796
(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl. B01J 20/06
B01D 53/56
B01D 53/81
B01D 53/86
B01D 53/94

(21)Application number : 06-245774 (71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 02.09.1994 (72)Inventor : NAKATSUJI TADAO
YOSHIDA KIMIHIKO
SUGAYA TOSHIHIRO

(54) NITROGEN OXIDE OXIDIZING ADSORBENT AND NITROGEN OXIDE REMOVING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an oxidizing adsorbent which can efficiently remove NO at a normal temperature using a device of a compact construction by employing γ -MnO₂-X having a predetermined specific surface area as a principal component of the adsorbent, in the oxidizing adsorbent for oxidizing and adsorbing NO in an exhaust gas of an automobile in a tunnel of an expressway or parking space.

CONSTITUTION: An oxidizing adsorbent for efficiently removing a nitrogen oxide NO contained in the atmosphere or various flue exhaust gas comprises γ -MnO₂-X having a specific surface area of at least 100m²/g, as its principal component. Such component adsorbs, using a compact device, about 25% of NO at a normal temperature and efficiently oxidizes about 75% of NO to convert the NO into NO₂, and further the converted NO₂ can be adsorbed on a NO₂ adsorbent such as active carbon. And MnO₂ is prepared by oxidizing a precursor of γ -MnO₂ such as manganese hydroxide by an electrolysis process, and in order to manufacture the γ -MnO₂-X having a specific surface area of 100m²/g, MnCO₃ is fired at a temperature of 250-450°C and oxidized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3339204

[Date of registration] 16.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-173796

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 20/06	Z A B	A		
B 0 1 D 53/56				
53/81				
			B 0 1 D 53/ 34	1 2 9 A
			53/ 36	Z A B
			審査請求 未請求 請求項の数2	書面 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-245774

(22) 出願日 平成6年(1994)9月2日

(71) 出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

(72) 発明者 仲辻 忠夫

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(72) 発明者 吉田 公彦

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(72) 発明者 菅谷 俊宏

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物酸化吸着剤及び窒素酸化物除去法

(57) 【要約】

【構成】 比表面積100m²/g以上の γ -MnO_{2-x}

を主成分とするNOの酸化吸着剤

【効果】 大気中あるいは各種煙道排気中に含まれる窒素酸化物NOを効率よく除去できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の $\gamma\text{-MnO}_2-x$ を主成分とする酸化吸着剤。

$0 \leq x \leq 0.1$

【請求項2】請求項1の $\gamma\text{-MnO}_2-x$ を主成分とする酸化吸着剤を用いてNOの一部を NO_2 に酸化し残余のNOを吸収し、その後酸化された NO_2 を NO_2 吸着剤に吸着させNOを除去する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は大気中あるいは各種煙道排気中に含まれる窒素酸化物、殊に化学的に不活性で処理の困難なNOを効率よく除去することのできる酸化吸着剤及びその製法、並びに該吸着剤を用いてNOを除去する方法に関するものである。さらに排ガス中のNOの酸化、吸着剤に関し、詳しくは高速道路のトンネルや駐車場における自動車の排ガス中のNOを酸化、吸着処理をして許容濃度にまで低減する酸化及びNOの除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】NO、 NO_2 は代表的な大気汚染物質でありこれまで多くの処理技術が提案されている。活性炭を初めとして多数の吸着剤が提供されている。公知の吸着剤は反応性に乏しいNOに対してはあまりその効果がないのでNOを一旦酸化して NO_2 に酸化して吸着除去する方法をとっていた。この際、酸化剤としては主としてオゾンが使用されていたためにオゾン発生装置と吸着の装置、さらに過剰オゾンを分解するためのオゾン分解装置が必要となり全体として装置が複雑なものとなっていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる欠点を解消するためなされたものであり、常温でコンパクトな装置で効率良くNOを除去する酸化吸着剤及びその除去法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は常温でNOの一部を酸化して NO_2 となり、残余のNOを吸着する酸化吸着剤及び該酸化吸着剤で処理した後生成させた NO_2 を活性炭に吸着させ除去する方法である。

【0005】NOは吸着剤に吸着し難いため、従来方法では全てを吸着剤に吸収し易い NO_2 の型に酸化し、吸着除去させていたが本発明に係る酸化、吸着剤である比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の $\gamma\text{-MnO}_2-x$ は常温でNOの約25%を吸収し約75%を効率良く酸化し NO_2 に変換し、更に変換された NO_2 を従来法と同様に活性炭等の NO_2 吸着剤に吸着せしむる場合でも、従来に較べてコンパクトな装置で実施できる利点を有する。場合によっては本発明に係る酸化吸着剤と活性炭等の NO_2 吸着剤を一体として使用することも可能である。こ

において比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の $\gamma\text{-MnO}_2-x$ は通常の $\gamma\text{-MnO}_2$ に比較して活性に富むもので特にNO等に対する活性が高い。特にxが0~0.2が好ましく特に0.1が好ましい。

【0006】一般に MnO_2 を製する方法は電解法、水酸化マンガン、炭酸マンガンなどの $\gamma\text{-MnO}_2$ 前駆体を酸化処理して得る方法がある。このようにして製した $\gamma\text{-MnO}_2$ はNOを吸着する能力はあるが、その能力は $\gamma\text{-MnO}_2$ の一次粒子の比表面積に大いに依存している。図1からわかる如く比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であれば効率よくNOを吸着し、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下であればその能力が劣ることが分かった。そこで比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものを製造する方法について検討をした。

【0007】そこで我々は研究を重ねたところ次のような方法によって比表面積の高い殊に $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の $\gamma\text{-MnO}_2-x$ を得ることが出来ることがわかった。比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ の $\gamma\text{-MnO}_2-x$ を製造する方法としては下記の方法が挙げられる。

1) 一般の MnCO_3 を焼成温度が $250^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ において焼成し酸処理し $\gamma\text{-MnO}_2-x$ を得る。ここにおいて焼成温度が 450°C 以上であるとシンタリングが起こりまた 250°C 以下では収率が低下する。

2) 番目の方法としては硝酸マンガンを過マンガン酸カリを反応させて水洗乾燥させることにより目的の $\gamma\text{-MnO}_2-x$ を得ることが出来る。このようにして得た $\gamma\text{-MnO}_2-x$ によりNOを吸着し残余のNOを酸化して得た NO_2 は通常の方法例えば活性炭等で吸着することが考えられるが、活性炭への吸着は本発明によって容易に起こる。

【0009】本発明による酸化吸着剤は従来知られている成形方法によってハニカム状、球状等の種々の形状に成形することができる。この成形に際し、成形助剤、成形補強体、無機繊維、有機バインダー等を適宜配合してもよい。またあらかじめ成形された基材上にウオッシュコート法等によって被覆担持させることもできる。さらに従来知られているその他の吸着剤の調製法によることもできる。

【0010】

【実施例】以下具体的に実施例により説明する。

実施例1. 和光純薬製特級炭酸マンガンを空気中で 350°C にて5時間焼成した。得られた焼成物 200g を $1/10\text{N}$ の硝酸水溶液 1l に投入し、30分間攪拌し酸処理を行った。その後、濾過・イオン交換水にて水洗を行った。得られた酸処理物は 115g であった。このとき MnO_2-x のXは0.06であった。また比表面積は $147\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0011】実施例2. 和光純薬製特級硝酸マンガンを 21.8g を 20ml のイオン交換水に溶解した硝酸マンガ

を2000mlのイオン交換水に溶解した過マンガン酸カリ水溶液に攪拌下で滴下し、約30分にて反応を終えその後、濾過、イオン交換水にて水洗を行い61gの乾燥物を得た。ことき $\text{MnO}_2 - x$ の x は0.08であった。また比表面積は $204 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0012】酸化・吸着剤の調製

実施例1、2で得られた $\gamma\text{-MnO}_2 - x$ の粉体50gと日産化学製シリカゲル（商品名スノーテックス D）30gと水を適宜加えて顆粒状に成形し、20メッシュアンダー30メッシュオーバーとした。

【0013】比較例

実施例1において、焼成温度を 500°C とした以外同様の方法にて酸処理物を得た。このとき $\text{MnO}_2 - x$ の x *

*は0.00であり比表面積は $81 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。本発明におけるこれらの酸化吸着剤を用いて排ガス中のNOを除去する具体例としては酸化吸着剤を配置した反応器を排ガス排出部に配置する方法がある。

【0014】評価試験方法

上記した本発明による酸化吸着体（実施例1、2を使用したもの及び比較例を用いたもの）を用いて下記の試験条件にて窒素酸化物含有ガスの窒素酸化物を一部酸化し、未酸化のNOを $\gamma\text{-MnO}_2 - x$ で酸化させたNO₂を活性炭に吸着させてNOの除去率（%）を求めた。また活性炭吸着剤の前でもサンプリングを行いNOのNO₂への酸化率を求めた。

試験条件

(1) ガス組成	NO	50ppm
	吸着剤	10ml
(2) 空間速度	$\gamma\text{-MnO}_2 - x$	10000 Hr^{-1}
	活性炭	10000 Hr^{-1}
(3) 反応温度		250°C
(4) 相対湿度		40%

【0015】結果を表1に示す。

※【表1】

【0016】

※

試料名	$\gamma\text{-MnO}_2$ の比表面積 (m^2/g)	NO除去率 (%)	NO酸化率 (%)
実施例1を使用した酸化吸着剤	115	87.1	59.0
実施例2を使用した酸化吸着剤	204	99.8	72.6
比較例1を使用した酸化吸着剤	80	53.2	36.7

【0017】こうして得られたNO除去率として以下の★ ★算出式より求めた。

$$\text{NO除去率 (\%)} = 1 - \frac{\text{出口NO}_x\text{濃度}}{\text{入口NO}_x\text{濃度}} \times 100$$

また酸化率は以下の算術式により求めた。

$$\text{NO酸化率 (\%)} = 1 - \frac{(\text{出口NO}_2\text{濃度} - \text{入口NO}_2\text{濃度})}{\text{入口NO濃度}} \times 100$$

【0018】

【発明の効果】以上のように、本発明の酸化吸着剤はNOの除去能力において優れた効果を発揮する。

【0019】

【図面の簡単な説明】

図1は吸着効果を測定する装置である。

(1) - NO発生器

(2) - 酸化吸着剤

(3) - NO分析計

エアーを入り口より入れNO発生器においてNOを発生させ該吸着剤を通過させ、その後NO分析器により通過エアー中のNO濃度を測定する。図2は種々試作品の測

定表面積に対して除去率をプロットしたもの。比表面積が $90 \text{ m}^2/\text{g}$ あたりで60%の除去率を示しそれより増加し始め $100 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えたあたりで95%に達して平坦になることより $100 \text{ m}^2/\text{g}$ あたりの比表面積が得られ望ましい除去能が得られることが分かる。図3は比表面積と焼成温度との関係を示したもの。

横軸 焼成温度

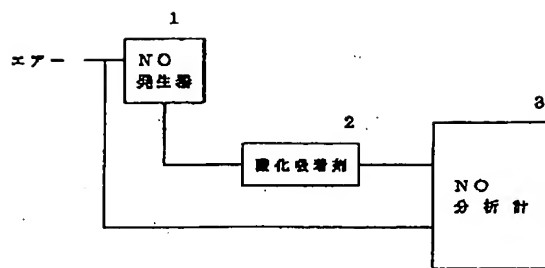
縦軸 比表面積 単位: m^2/g

温度が高くなり 200°C を越えると比表面積が上昇し始めるが 350°C あたりをピークにしてその後下降をたどる。従って 350°C あたりにピークがあることが分かる。

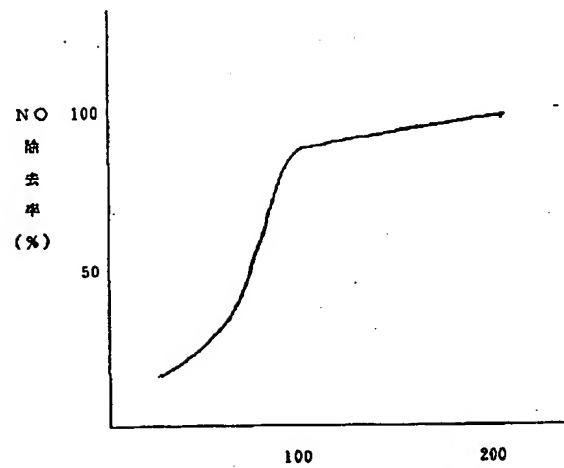
(4)

特開平8-173796

【図1】

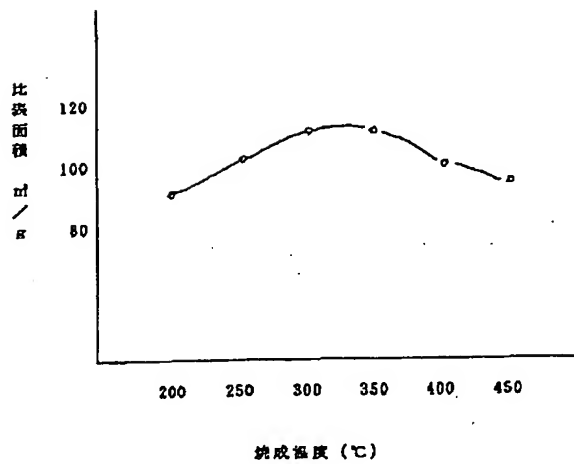


【図2】



比表面積 (m²/g)

【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B01D 53/86
53/94

識別記号

ZAB

庁内整理番号

F1

技術表示箇所

B01D 53/36

102 G